Ueber

einige Derivate der Meta-Toluylsäure.

Inaugural-Dissertation

der hohen

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Albert Forcke

aus Wernigerode.

Wernigerode.

Druck von B. Angerstein.

1888.

Referent: Prof. Dr. **Jacobsen.**

Ueber einige Derivate der Meta-Toluylsäure

von

A. Forcke.

Eine Anzahl der Mono-Sulfo-, -Nitro-, -Amido- und -Bromderivate der Metatoluylsäure ist schon durch verschiedene Chemiker auf verschiedenen Wegen hergestellt worden, einige durch Oxydation der betreffenden substituierten Kohlenwasserstoffe, andere durch direkte Einwirkung der betreffenden Agentien auf die Metatoluylsäure selbst.

In letzterer Richtung hat besonders Jacobsen[1]) gearbeitet und die erhaltenen Resultate in der Abhandlung „Ueber die Metatoluylsäure und ihre Derivate" zusammengestellt.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Jacobsen habe ich es mir zur Aufgabe gemacht, die Reihe der oben genannten substituierten Metatoluylsäuren zu vervollständigen und die über einige derselben noch obwaltenden Zweifel, bezw. widersprechenden Angaben, klar zu stellen. Zugleich habe ich Gelegenheit genommen, die durch Oxydation der isomeren Metaxylolsulfamide erhaltenen Sulfamintoluylsäuren, sowie die Sulfamide selbst, einer näheren Untersuchung zu unterziehen, da ich bei der Darstellung und Oxydation der qu. Sulfamide, von denen ausgehend ich die Sulfotoluylsäuren hergestellt habe, zu Resultaten gelangt bin, welche von den bisher erhaltenen zum Teil abweichen.

---

[1]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 14.2347.

Metaxylolsulfamide und Sulfamintoluylsäuren.

Die Metaxylolsulfamide und Sulfamintoluylsäuren sind zuerst von Jacobsen[1]) näher untersucht.

Derselbe erhielt beim Behandeln von Metaxylol mit Schwefelsäure zwei isomere Sulfonsäuren, aus welchen zwei Sulfamide resultierten, ein von ihm als α-Metaxylolsulfamid bezeichnetes, in langen Nadeln (aus Wasser) krystallisierendes, bei 137° (nach seinen neueren Angaben 138—139°) schmelzendes Sulfamid, und ein zweites, von ihm als β-Metaxylolsulfamid bezeichnetes, in Nadeln krystallisierendes, dessen Schmelzpunkt bei 95—96° lag. Aus dem bei 137° schmelzenden Sulfamid erhielt er durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine bei 249° (korr. 254°) schmelzende, aus Wasser in langen Nadeln krystallisierende Sulfamintoluylsäure, welche in der Kalischmelze eine bei 171° schmelzende Oxytoluylsäure lieferte. Es kommt also dieser Sulfamintoluylsäure die Formel

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}OOH.\ \overset{3}{C}H_3.\ SO_2\overset{4}{N}H_2,$$

und demnach dem bei 137° schmelzenden Amid die Konstitution

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ SO_2\overset{4}{N}H_2$$

zu.

Das bei 95—96° schmelzende Metaxylolsulfamid lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure-Gemisch eine bei 202—205° schmelzende Sulfamintoluylsäure, welche beim Behandeln mit Kaliumhydrat eine bei 156—160° schmelzende, eisenbläuende Oxytoluylsäure ergab, sodass Jacobsen für diese Sulfamintoluylsäure, bezw. das β-Metaxylolsulfamid die Formel

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}OOH.\ \overset{3}{C}H_3.\ SO_2\overset{2}{N}H_2 \text{ bezw.}$$

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ SO_2\overset{2}{N}H_2$$

aufstellte.

Entgegen diesen Angaben Jacobsen's hatte Remsen[2]) die Konstitution 1, 3, 4 für das niedriger schmelzende Amid in Anspruch genommen. Remsen arbeitete jedoch mit einem bei 110° schmelzenden Amid, und Jacobsen hat nachgewiesen, dass dies kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge der beiden Amide war, und damit die Schlüsse, welche Remsen aus seinen Resultaten auf die Konstitution der beiden Amide zieht, widerlegt.

---

[1]) Annal. der Chemie. 184.188
Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10.1015.
Ibid. 11,893.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 10.1015.

Ferner findet sich in den Berichten der deutschen Chemischen Gesellschaft eine „vorläufige Notiz“ von Witting und Post[1]), welche ebenfalls angeben, zu andern Resultaten als Jacobsen gekommen zu sein; dieselben haben jedoch die Sache in Folge der weiteren Untersuchungen Jacobsen's nicht verfolgt.

Ich ging zur Darstellung der Metaxylolsulfamide vom rohen metaxylolsulfonsauren Natrium (bezogen von Langfeldt in Bramow) aus.

Dasselbe wurde nacheinander mit Phosphorpentachlorid und Ammoniumkarbonat behandelt.

Das nach dem Auswaschen zurückbleibende Metaxylolsulfamid war augenscheinlich kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier isomerer, welche ich nach den bisherigen Beobachtungen für das α-und β-Sulfamid Jacobsen's ansprechen musste.

Zur Trennung der beiden Sulfamide verfuhr ich in der Weise, dass ich sie mit starkem Alkohol anrieb, 24 Stunden damit stehen liess, die Flüssigkeit abseihte und den Rückstand auspresste. Hierbei ging das niedriger schmelzende Sulfamid fast vollständig in den Alkohol über.

Der Pressrückstand wurde in starkem, heissem Alkohol gelöst, filtriert, und das Filtrat mit soviel siedendem Wasser versetzt, dass eben eine Trübung eintrat.

Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 134°, ein Beweis, dass sie aus fast reinem α-Metaxylolsulfamid bestanden.

Thatsächlich erhöhte sich der Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser auf 137—138°.

Die abgepresste, das niedriger schmelzende Sulfamid enthaltende alkoholische Flüssigkeit hinterliess beim Abdestillieren des Alkohols ein braungefärbtes Oel, welches beim Erkalten erstarrte. Ich versuchte, dasselbe durch Umkrystallisieren aus Alkohol zu reinigen, jedoch mit schlechtem Erfolg, da sich die färbenden, schmierigen Verunreinigungen auf diesem Wege nicht entfernen liessen.

Die Entfernung derselben gelang mir jedoch, als ich das unter Zusatz seines halben Gewichts an Kaliumkarbonat in Wasser gelöste Sulfamid mit etwas Kaliumpermanganat versetzte, im Wasserbade bis zur Entfärbung digerierte und filtrierte. Das Sulfamid schied sich aus dem nunmehr wasserhellen Filtrat in kurzen, weissen Krystallnadeln aus. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 85—90°, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schmolz das Sulfamid bei 96—98°.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 10.745.

Ich hielt dasselbe daher für identisch mit dem β-Metaxylolsulfamid Jacobsen's. Ich oxydierte nun zunächst das bei 137° schmelzende α-Metaxylolsulfamid, indem ich je 50 Gramm desselben unter Zusatz von 15 Gramm Kaliumkarbonat in etwa 3 Litern siedenden Wassers löste, unter steter Digestion im Wasserbade allmählich eine Lösung von 100 Gramm Kaliumpermanganat in etwa 2 Litern Wassers hinzufügte und nach eingetretener Entfärbung filtrierte.

Das Filtrat schied beim Abkühlen einen Teil des Sulfamids wieder unverändert ab.

Die davon getrennte Lösung des erhaltenen sulfamintoluylsauren Kaliums wurde durch Eindampfen konzentriert und mit Kohlensäure gesättigt. Hierbei schied sich das auch in der Kälte noch in Lösung gebliebene Sulfamid ab, da die Sulfamide in einer Lösung von doppeltkohlensaurem Kalium weniger löslich sind, als in einer Kaliummonokarbonat enthaltenden Flüssigkeit.

Nunmehr wurde die Sulfamintoluylsäure durch Salzsäure gefällt und durch Sättigen mit Baryumkarbonat in ihr Baryumsalz verwandelt.

Aus diesem schied sich nach dem Umkrystallisieren auf Zusatz von Salzsäure die Sulfamintoluylsäure in langen bei 249° schmelzenden Nadeln ab, welche beim Behandeln mit Kaliumhydrat eine Oxytoluylsäure vom Schmelzpunkt 171° lieferten. Dieselbe wurde durch Eisenchlorid nicht gebläut.

Dies ist also die α-Sulfamintoluylsäure Jacobsen's von der Konstitution

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{4}{SO_2NH_2}.$$

Ich wende mich nun zu den Oxydations-Produkten des von mir erhaltenen niedriger schmelzenden Sulfamids. Jacobsen hatte aus seinem bei 95—96° schmelzenden β-Metaxylolsulfamid eine bei 202—205° schmelzende Sulfamintoluylsäure erhalten, welche eine bei 156—160° schmelzende, eisenbläuende Oxytoluylsäure lieferte, wonach ihre Konstitution als der Formel

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{2}{SO_2NH_2}$$

entsprechend bestimmt wurde.

Ich oxydierte mein bei 96—98° schmelzendes Sulfamid auf die beim α-Metaxylolsulfamid angegebene Weise mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation ging hier augenscheinlich leichter von statten als dort.

Die vom unangegriffenen Sulfamid getrennte Lösung wurde mit Salzsäure übersättigt und die ausgeschiedene Säure durch Sättigen mit Baryumkarbonat in ihr Baryumsalz übergeführt.

Beim Eindampfen der Salzlösung schieden sich grosse warzenförmige Gruppen kurzer Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren eine Säure vom Schmelzpunkt 286° lieferten.

Diese Säure ergab, mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 230° erhitzt, Metatoluylsäure; es lag also wirklich eine Sulfamintoluylsäure und nicht die zweibasische Sulfaminisophtalsäure vor.

Zur Ermittlung ihrer Konstitution wurde sie bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung mit Aetzkali geschmolzen und aus der Lösung der Schmelze die entstandene Oxytoluylsäure gefällt.

Diese Oxytoluylsäure krystallisierte aus Wasser in Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich reichlich löslich waren.

Eisenchlorid wurde von ihr nicht gebläut. Mit Wasserdämpfen war sie nicht flüchtig. Ihr Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren bei 208°.

Sie war somit identisch mit der von Jacobsen[1]) dargestellten symmetrischen Oxytoluylsäure und es kommt der bei 286° schmelzenden Sulfaminmetatoluylsäure die Konstitution

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{5}{SO_2NH_2}$$ zu.

Die

s-Sulfaminmetatoluylsäure

krystallisiert in feinen Nadeln, welche sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind.

Auch Alkohol nimmt sie nicht sehr reichlich auf; in Aether ist sie so gut wie unlöslich.

Das

s-sulfaminmetatoluylsaure Baryum

$$(C_6H_3.\ \overset{1}{CH_3}.\ \overset{3}{SO_2NH_2}.\ \overset{5}{COO})_2\ Ba$$

krystallisiert in feinen, kurzen Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten.

Das

s-sulfaminmetatoluylsaure Calcium

$$(C_6H_3.\ \overset{1}{CH_3}.\ \overset{3}{SO_2NH_2}.\ \overset{5}{COO})_2\ Ca + 7\ H_2O$$

krystallisiert sehr schön in glashellen Prismen von rhomboe-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14. 2357.

drischem Habitus. 1,0724 gr. des exsikkatortrocknen Salzes verloren bei 130° getrocknet 0,2282 gr. Krystallwasser.

Dies entspricht 21,1%; die obige Formel verlangt 21,8% H_2O.

Die letzten Mutterlaugen des Baryumsalzes, welches ich durch Sättigen des Oxydationsproduktes meines bei 96—98° schmelzenden Sulfamides mit Baryumkarbonat erhalten hatte, liessen keine Krystalle mehr anschiessen.

Da ich nun nach den von Jacobsen erhaltenen Resultaten erwarten musste, aus dem niedriger schmelzenden Amid eine Sulfamintoluylsäure von der Konstitution

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH_3}.\ SO_2\ \overset{2}{NH_2}$$

zu erhalten, so musste ich annehmen, dass das Baryumsalz einer solchen Säure, falls sie wirklich vorhanden war, sich in dieser Mutterlauge befand neben noch nicht auskrystallisiertem s-sulfamintoluylsaurem Baryum.

Ich schied daher aus der ganzen Menge der Mutterlauge die Säuren ab und zog dieselben wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung enthielt keine s-Sulfamintoluylsäure, sondern hinterliess beim Verdunsten einen weisslichen, intensiv süss schmeckenden Rückstand. Ich krystallisierte denselben aus Alkohol und erhielt flache, tafelförmige, bei 242° schmelzende Krystalle. Es gelang mir wegen der geringen Menge nicht, die Natur dieser Säure zu bestimmen, doch kann ich sie nicht für die 1, 2, 3 Sulfaminmetatoluylsäure halten, wie sich später zeigen wird. Sie rührt wohl nur von einer Verunreinigung des metaxylolsulfonsauren Natrium her.

Jedenfalls folgt aus dem soeben dargelegten, dass in dem von mir verarbeiteten bei 96—98° schmelzenden Metaxylolsulfamid zum bei weitem grössten Teile ein Sulfamid von der Konstitution

$$C_6H_3.\ \overset{1}{CH_3}.\ \overset{3}{CH_3}.\ SO_2\overset{5}{NH_2}$$

enthalten war. Die Bildung einer symm. Metaxylolsulfonsäure bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Metaxylol ist allerdings bisher nicht beobachtet worden.

Um das benachbarte Metaxylolsulfamid zu gewinnen, ging ich von festen Dibrommetaxylol aus.

Bei Einwirkung von Brom auf Metaxylol bilden sich zwei Dibromxylole, ein festes, aus Alkohol in weissen Schuppen krystallisierendes, bei 72° schmelzendes, und ein zweites, flüssiges bei 264—266° siedendes.

Dem festen Dibrommetaxylol kommt nach den Untersuchungen von Jannasch[1]) und Reuter[2]) die Konstitution

$$C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{Br}.\ \overset{6}{Br}.$$ zu.

Aus ihm erhielten Jacobsen[3]) und Weinberg mittelst rauchender Schwefelsäure eine Dibromxylolsulfonsäure, aus welcher sie durch Entbromen und nachheriges Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak ein bei 95° schmelzendes Metaxylolsulfamid gewannen. Sie bestimmten daher die Konstitution der Dibromxylolsulfonsäure als der Formel

$$C_6H.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{Br}.\ \overset{6}{Br}.\ \overset{2}{SO_3}H$$

entsprechend.

Später stellten Jacobsen und Deicke[4]) dieselbe Dibromxylolsulfonsäure her durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf festes Dibrommetaxylol.

Zum Entbromen derselben benutzten sie Zinkstaub und Ammoniak, während Weinberg sich zu diesem Zweck mit weniger befriedigendem Erfolge des Natriumamalgams bedient hatte.

Sie erhielten aus der so gewonnenen Metaxylolsulfonsäure durch Behandeln mit Brom ein benachbartes, bei 205—206° siedendes Monobromxylol

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{2}{Br},$$

aus welchem sie durch die Fittig'sche Synthese Hemellithol darstellten; ein weiterer Beweis, dass der bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, bezw. Schwefelsäurechlorhydrin auf festes Dibrommetaxylol entstehenden Sulfonsäure wirklich die Formel

$$C_6H.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{Br}.\ \overset{6}{Br}.\ \overset{2}{SO_3}H$$

und nicht die nach der Konstitution des Dibrommetaxylols gleichfalls mögliche Formel

$$C_6H.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{Br}.\ \overset{6}{Br}.\ \overset{5}{SO_3}H$$

zukommt.

Ich verfuhr zur Gewinnung des v-Metaxylolsulfamids auf folgende Weise: Reines Metaxylol wurde nach Zusatz von 5%

[1]) Ber. d. deutsch. chem G. 7.692.
[2]) Ibid. 11.31.
[3]) Ibid. 11.1534.
[4]) Ibid. 20.903.4.

Jod allmählich mit der berechneten Menge Brom versetzt, das entstandene Reaktionsprodukt am folgenden Tage durch Waschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge von dem überschüssigen Brom und Jod befreit, und das feste Dibromxylol von den in nicht unerheblicher Menge gebildeten flüssigen Isomeren durch Absaugen und Abpressen befreit.

Nach dem Krystallisieren aus Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 72°.

Das Dibromxylol wurde nun mit stark rauchender Schwefelsäure (der vierfachen Menge seines Gewichts) kurze Zeit auf 70—80° erwärmt, wobei es sich fast vollständig löste. Die entstandene Dibromxylolsulfonsäure wurde durch Zusatz von Eis gefällt und nach dem Abfiltrieren mit kohlensaurem Natrium gesättigt.

Das dibromxylolsulfonsaure Natrium ist in kaltem Wasser so schwer löslich, dass es auf diese Weise völlig rein erhalten werden kann.

Einen Teil desselben führte ich durch Phosphorpentachlorid und Ammoniak in das

Dibrommetaxylolsulfamid

$$C_6H.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{Br}.\ \overset{6}{Br}.\ \overset{2}{S}O_2NH_2$$

über. Dasselbe krystallisierte aus Alkohol in sehr feinen Nadeln, welche bei 220° schmolzen, entsprechend den Angaben Weinberg's.

Meine Absicht war es, durch Oxydation dieses Dibrommetaxylolsulfamides zu einer

Dibromsulfamintoluylsäure

$$C_6H.\ \overset{1}{C}OOH.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{Br}.\ \overset{6}{Br}.\ \overset{2}{S}O_2NH_2$$

zu gelangen, um aus dieser durch Entbromen die v-Sulfamintoluylsäure

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}OOH.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{2}{S}O_2.NH_2$$

herzustellen.

Als Oxydationsmittel wählte ich übermangansaures Kalium, erhielt jedoch als Oxydationsprodukt nur eine schmierige Masse; ausserdem machte sich bei der Oxydation selbst eine Ammoniakentwicklung bemerkbar; es wurde also das Dibrommetaxylolsulfamid offenbar zerstört.

Ich entbromte daher das dibromxylolsulfonsaure Natrium, indem ich es mit Zinkstaub und starkem Ammoniak v. 0,925

spez. Gew. verrieb und 3 Tage unter öfterm Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen liess. Auf diesem, auch von Jacobsen und Deicke eingeschlagenem Wege ging die Entbromung sehr schnell vor sich.

Das Gemenge wurde zur Trockne gebracht, und durch Ausziehen mit Wasser vom Zink und Zinkoxyd getrennt. Um das mit in Lösung gegangene Bromammonium zu entfernen, versetzte ich die gesättigte Lösung des metaxylolsulfonsauren Natrium mit Baryumacetat, krystallisierte das ausgeschiedene metaxylolsulfonsaure Baryum um und führte es durch schwefelsaures Natrium in das Natriumsalz über.

Dasselbe wurde durch Phosphorpentachlorid und Ammoniak in das

v-Metaxylolsulfamid

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{2}{S}O_2NH_2$$

verwandelt.

Dieses Metaxylolsulfamid krystallisiert aus Wasser sehr schön in langen, seideglänzenden, dünnen, biegsamen Nadeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 113°.

In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Von siedendem Wasser braucht es 40, von kaltem Wasser (15°) 225 Teile zur Lösung.

In siedendem Wasser löst es sich gegenüber dem bei 138° schmelzenden Sulfamid verhältnismässig leicht; ist die Lösung gesättigt, so schmilzt etwa vorhandenes überschüssiges Sulfamid unter derselben zu öligen Tropfen.

Wenn Weinberg für das aus Dibromxylolsulfonsäure gewonnene Metaxylolsulfamid den Schmelzpunkt 95° angiebt, so erklärt sich dies wohl einerseits daraus, dass der Schmelzpunkt vorher nie höher beobachtet war; andrerseits ist es bei kleinen Mengen sehr schwierig, die unvermeidlichen, den Schmelzpunkt herabdrückenden Verunreinigungen völlig zu entfernen.

Während ich mit der näheren Untersuchung dieses Metaxylolsulfamides beschäftigt war, machte mich Herr Prof. Jacobsen auf eine Notiz in der Chemiker-Zeitung vom 11. Juli 1888 (Nro. 56) aufmerksam, in welcher die Resultate, welche Moody beim Studium der Metaxylolsulfonsäuren und Metaxylolsulfamide erhalten hat, angegeben werden. Moody erhielt aus der Dibromxylolsulfonsäure auf die oben beschriebene Weise ein Metaxylolsulfamid, dessen Schmelzpunkt er übereinstimmend mit mir bei 113° fand.

Derselbe behauptet, dass die durch Entbromung der Dibromxylolsulfonsäure erhaltene Metaxylolsulfonsäure,

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{2}{S}O_3H.$$

wenn sie mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100° erhitzt wird, sich zu der isomeren Metaxylolsulfonsäure von der Konstitution

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{S}O_3H$$

umlagere.

Ich wiederholte diesen Versuch, indem ich 2 Gramm meines bei 113° schmelzenden Metaxylolsulfamides mit 6 Gramm konzentrierter Schwefelsäure auf 110° 5 Minuten erhitzte. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle einer Metaxylolsulfonsäure aus. Die ganze Masse wurde nun mit Wasser verdünnt, mit Baryumkarbonat gesättigt, vom Baryumsulfat abfiltriert, und das durch Umsetzen des Baryumsalzes mit schwefelsaurem Natrium erhaltene metaxylolsulfonsaure Natrium mittelst Phosphorpentachlorid und Ammoniak in sein Sulfamid übergeführt.

Dasselbe schmolz bei 138°, erwies sich also als α-Metaxylolsulfamid 1, 3, 4.

Ich finde somit die Angabe Moody's bestätigt.

Um nun zu der

v-Sulfaminmetatoluylsäure

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}OOH.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{2}{S}O_2NH_2$$

zu gelangen, löste ich 5 Gramm meines bei 113° schmelzenden Metaxylolsulfamides in ½ Liter heissen Wassers unter Zusatz von 2 Gramm Kaliumkarbonat und fügte allmählich unter steter Digestion im Wasserbade eine Lösung von 9 Gramm Kaliumpermanganat in ca. 200 ccm. Wasser hinzu. Nach eingetretener Entfärbung wurde vom ausgeschiedenen Manganoxyd abfiltriert und die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft.

Hierbei schied sich das unangegriffene Sulfamid aus. Dasselbe schmolz wiederum bei 113°, ein Beweis, dass dies der Schmelzpunkt der chemisch reinen Verbindung ist.

Die gebildete Sulfamintoluylsäure wurde mit Salzsäure gefällt und durch Sättigen mit Baryumkarbonat in ihr Baryumsalz übergeführt.

Das sulfamintoluylsaure Baryum

$$(C_6H_3.\ \overset{1}{C}OO.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{2}{S}O_2NH_2)_2\ Ba$$

krystallisiert in feinen, ziemlich langen, glänzenden Nadeln, welche auch in kaltem Wasser ziemlich reichlich löslich sind.

Aus diesem Salz abgeschieden, zeigte die Sulfamintoluylsäure den Schmelzpunkt 267°. Aus konzentrierter Lösung ihrer Salze fällt sie durch Salzsäure in Form eines feinen Krystallpulvers, welches unter dem Mikroskop betrachtet, die Gestalt kleiner

rhombischer Tafeln zeigt. Aus verdünnter Lösung scheidet sie sich, durch Salzsäure freigemacht, in Form von spiessigen Nadeln ab.

Mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 230° erhitzt, lieferte sie Metatoluylsäure und beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd eine bei 162° schmelzende, durch Eisenchlorid sich blaufärbende Oxytoluylsäure.

Es kommt somit der bei 267° schmelzenden Sulfamintoluylsäure die Konstitution

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}OOH.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{2}{S}O_2NH_2 \text{ und}$$

dem bei 113° schmelzenden Sulfamid die Konstitution

$$C_6H_3\cdot\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{2}{S}O_2.NH_2.\ \text{zu.}$$

Moody behauptet ferner, dass sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Metaxylol nur eine Metaxylolsulfonsäure bilde, nämlich die von der Konstitution 1, 3, 4.

Wenn ich nun die bisher, und jetzt von mir und Moody erhaltenen Resultate zusammenstelle, so komme ich zu folgenden Schlüssen:

1. dem β-Metaxylolsulfamid

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{2}{S}O_2NH_2$$

kommt der Schmelzpunkt 113° zu; die bisherigen niedrigeren Angaben beziehen sich auf ein nicht völlig reines Produkt.

2. Wenn ich Betracht ziehe, dass früher Jacobsen die Bildung einer 1, 2, 3 Metaxylolsulfonsäure neben einer 1, 3, 4 Säure beobachtete, während ich das Vorkommen einer 1, 3, 5 Sulfonsäure neben der 1, 3, 4 Säure konstatierte, Moody dagegen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Metaxylol nur die 1, 3, 4 Säure erhielt, jedoch bewies, dass die 1, 2, 3 Metaxylolsulfonsäure sich unter dem Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure bei 100° zu der 1, 3, 4 Säure umlagert, was durch den von mir wiederholten Versuch bestätigt wurde, folgere ich, dass sich bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Metaxylol alle drei bisher beobachteten Metaxylolsulfonsäuren bilden können, dass jedoch die Bildung einer oder mehrerer derselben, bezw. Umlagerung derselben abhängig ist von der Dauer der Einwirkung, Temperatur und Konzentration der angewandten Schwefelsäure. In jedem Falle ist bisher die 1, 3, 4 Sulfonsäure beobachtet, welche sich, wie ein angestellter Versuch erwies, beim Erhitzen mit Schwefelsäure selbst auf 170° nicht umlagert; es ist somit diese Sulfonsäure für diejenige anzusprechen, in welche die etwa zuerst gebildeten Isomeren übergehen.

Ein anologes Beispiel finden wir bei den Sulfonsäuren des Naphtalins, welches mit Schwefelsäure auf 80—90° erhitzt, fast nur α-Naphtalinsulfonsäure liefert, auf 200° dagegen erhitzt fast quantitativ die β-Sulfonsäure bildet, ferner bei den Sulfonsäuren des Phenols, welche ein ähnliches Verhalten zeigen.

Da nun nach den oben entwickelten Thatsachen anzunehmen war, dass sich die 1, 2, 3 Sulfonsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäure in der Kälte bildet, hat Herr Prof. Jacobsen einen Versuch in dieser Richtung unternommen.

Er trug völlig reines Metaxylol, erhalten aus reinem bei 138° schmelzenden α-Metaxylolsulfamid durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180°, in das anderthalbfache Volumen reiner konzentrierter Schwefelsäure ein, mit der Vorsicht, dass die Temperatur nicht über 35° stieg.

Er erhielt hierbei, den Angaben Moody's, entsprechend nur das 1, 3, 4 Metaxylolsulfamid. Es bildete sich allerdings nebenbei ein etwas niedriger schmelzender Anteil, doch erhöhte sich der Schmelzpunkt desselben beim Umkrystallisieren aus viel Wasser allmählich auf 138°.

Sulfometatoluylsäuren.

Von den 4 möglichen Sulfometatoluylsäuren sind bisher zwei durch Jacobsen[1]) hergestellt. Derselbe erhielt durch Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Metatoluylsäure bei 160 bis 180° zwei Isomere; dieselben liessen sich jedoch nicht isolieren. Er schmolz deshalb das Gemenge der beiden Sulfotoluylsäuren in Form ihrer Natriumsalze mit Kaliumhydroxyd und wies an den Oxytoluylsäuren, deren Trennung er durch Destillation mit Wasserdampf bewerkstelligte, nach, dass den sich durch Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Metatoluylsäure bildenden zwei Sulfosäuren die Konstitution

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}OOH.\ \overset{3}{C}H_3.\ SO_3\overset{6}{H} \text{ bezw.}$$

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}OOH.\ \overset{3}{C}H_3.\ SO_3\overset{5}{H}.$$

zukommt.

Die zweite (symmetrische) dieser beiden Sulfometatoluylsäuren habe ich auf folgendem Wege hergestellt.

Die durch Oxydation des bei 96—98° schmelzenden Metaxylolsulfamids gewonnene symmetrische Sulfamintoluylsäure (Schmelzp. 286°) wurde im geschlossenen Rohr mit konzentrierter

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 14.2355.

Salzsäure $^1/_2$ Stunde lang auf 200° erhitzt. Hierbei wurde die SO_2NH_2 Gruppe in der Weise angegriffen:

$$SO_2NH_2 + H_2O = SO_3H + NH_3,$$

während beim Steigern der Temperatur auf 230° Metatoluylsäure resultierte.

Der Röhren-Inhalt, welcher noch eine geringe Menge unzersetzter Sulfamintoluylsäure aufwies, wurde zur Trockne verdampft, in wenig heissem Wasser in Lösung gebracht, filtriert und krystallisieren gelassen. Hierbei schied sich die

symmetrische Sulfotoluylsäure

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}OOH.\ \overset{3}{S}O_3H.\ \overset{5}{C}H_3 + 2\ H_2\ 0$$

in flachen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln aus, welche beim Trocknen über Schwefelsäure undurchsichtig wurden, also augenscheinlich Krystallwasser enthielten. Die Säure wurde deshalb zur Bestimmung des Krystallwassers durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst von der anhängenden Feuchtigkeit befreit und nur kurze Zeit der Luft zum völligen Trocknen ausgesetzt.

0,34 Gramm der dergestalt getrockneten Säure verloren beim Erhitzen auf 130° 0,049 = 14,41% Krystallwasser.

Die Formel mit $2\ H_2O$ verlangt 14,24%.

Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, lieferte sie, wie ja nach Art ihrer Gewinnung zu erwarten stand, eine bei 208° schmelzende, Eisenchlorid nicht bläuende, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, d. h. die symmetrische Oxytoluylsäure.

In Wasser, besonders heissem, ist diese Sulfotoluylsäure leicht löslich. Sie schmilzt noch nicht bei 300°; höher erhitzt, zersetzt sie sich.

Durch Sättigen der konzentrierten, heissen, wässerigen Lösung der Säure mit Ammoniak und Versetzen dieses Ammoniumsalzes mit Chlorbaryumlösung stellte ich das

s-sulfometatoluylsaure Baryum

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}OO.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{5}{S}O_3 + 2\ H_2O$$

$$\underbrace{\qquad\qquad}_{Ba.}$$

her. Dasselbe schied sich in feinen, glänzenden, in Wasser schwer löslichen Nadeln ab.

1,4742 Gramm des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 130° 0,1412 Gramm = 9,58% Krystallwasser. Es kommt somit diesem Baryumsalz obige Formel mit $2\ H_2O$ zu, welche 9,3% verlangt.

Um zu der

unsymmetrischen Sulfometatoluylsäure

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{4}{SO_3H}$$

zu gelangen, behandelte ich die durch Oxydation des α-Metaxylolsulfamids gewonnene, bei 249° schmelzende Sulfamintoluylsäure

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{4}{SO_2NH_2}$$

auf die oben beschriebene Weise mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr, und krystallisierte den zur Trockne verdampften Röhren-Inhalt aus heissem Wasser. Die Sulfometatoluylsäure schied sich in kurzen, derben, sich unregelmässig aneinanderreihenden Nadeln aus, welche erst oberhalb 300° unter Zersetzung schmolzen.

Aus der Kalischmelze resultierte dieselbe Oxytoluylsäure, wie aus der bei 249° schmelzenden Sulfamintoluylsäure; es lag also die gewünschte

Sulfometatoluylsäure

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{4}{SO_3H}$$

vor.

Das

sulfometatoluylsaure Baryum

$$C_6H_3.\ \underbrace{\overset{1}{COO}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{4}{SO_3}}_{Ba.} + H_2O$$

wurde durch Zersetzung einer heissen konzentrierten Lösung des sulfometatoluylsauren Ammoniums mittelst Chlorbaryum gewonnen; es schied sich beim Erkalten in Form kurzer, zu sternförmigen Gebilden vereinigter Nadeln aus. 2,177 Gramm des Salzes verloren, bei 130° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, 0,106 Gramm = 5,03% Krystallwasser.

Obige Formel verlangt für 1 H_2O 4,9%.

In Wasser, auch in heissem, ist es schwer löslich und zwar in heissem unbedeutend reichlicher, als in kaltem. Es gelang mir deshalb nicht, das sulfometatoluylsaure Baryum durch direktes Sättigen der Säure mit Baryumkarbonat und Krystallisation zu gewinnen; er scheidet sich vielmehr das Baryumsalz beim Eingengen seiner Lösung nicht in Krystallen, sondern in Krusten mit wechselndem Wassergehalt aus.

Ebenso verhält sich das Calciumsalz.

Die benachbarte Sulfometatoluylsäure auf demselben Wege herzustellen, wie die beiden eben beschriebenen, unternahm ich nicht, da mir nur wenig der bei 267° schmelzenden benachbarten Sulfamintoluylsäure zur Verfügung stand.

Brommetatoluylsäuren.

Von den 4 vorauszusehenden Brommetatoluylsäuren waren bisher zwei bekannt nämlich:

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}OOH.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{B}r.$$

und

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}OOH.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{6}{B}r.$$

Diese beiden Säuren erhielt Jacobsen[1]) beim Einwirken von Brom auf Metatoluylsäure, und trennte sie durch ihre Baryumsalze. Die erstere, 1, 3, 4 Brommetatoluylsäure gewann er ausserdem durch Oxydation von reinem Brommetaxylol mit Chromsäure[2]). In beiden Fällen fand er den Schmelzpunkt bei 209 bis 210°. Auf demselben Wege (jedoch aus unreinem Brommetaxylol) wurde diese Säure von Fittig, Ahrens und Mattheides[3]) dargestellt. Dieselben geben als Schmelzpunkt 205—206° an. Kelbe[4]) gewann dieselbe Brommetatoluylsäure durch Oxydation von α - Bromisocymol mit verdünnter Salpetersäure, Remsen[5]) und Kuhara aus 1, 3, 4 Nitrometatoluylsäure durch Austausch von NO_2 gegen Br.

Ich stellte dieselbe Brommetatoluylsäure her, indem ich 10 Gramm reines Monobromxylol

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{4}{B}r.$$

(Siedepunkt 204°) in etwa 150 ccm. Eisessig löste und unter Digestion im Wasserbade eine Lösung von 20 Gramm Kaliumpermanganat in 150 ccm. Wasser allmählich hinzufügte. Nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Manganoxyd wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kohlensaurem Natrium gesättigt und aus der filtrierten Lösung die Brommetatoluylsäure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt.

Die Säure zeigte, aus Alkohol krystallisiert, die Form kleiner Prismen und schmolz bei 209°, übereinstimmend mit der von Jacobsen aus Brommetaxylol mittelst Chromsäure erhaltenen Säure.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 14.2351.
[2]) Ibid. 14.2352.
[3]) Annal. d. Chem. 147.32.
[4]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 15.41.
[5]) Am. chem. Journ. 3.431.

Die zweite 1, 3, 6 Brommetatoluylsäure, welche Jacobsen aus Brom und Metatoluylsäure erhielt, ist ausserdem dargestellt von v. Richter[1]) durch Erhitzen von p - Bromnitrotoluol mit Alkohol und Cyankalium auf 220° und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit alkoholischem Kali, ferner von Kelbe[2]) und Czarnowski durch Erhitzen von β - Bromisocymol mit verdünnter Salpetersäure im Rohr auf 130—135°.

Die Letzteren geben als Schmelzpunkt 152—153° an, während die Säure Jacobsen bei 140—145° schmolz.

Die

symmetrische Brommetatoluylsäure

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{5}{Br}.$$

war bisher nicht bekannt. Um dieselbe zu erhalten, verschaffte ich mir zunächst symmetrisches Bromxylol

$$C_6H_3.\ \overset{1}{CH_3}.\ \overset{3}{CH_3}\ \overset{5}{Br}.$$

Dasselbe hat Wroblewsky[3]) zuerst hergestellt, indem er das 1. 3. 4 Metaxylidin acetylierte, das Acetxylid bromierte, durch Aetzkali die Acetylgruppe abspaltete und das gebromte Metaxylidin durch Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol in das s - Bromxylol überführte. Den Siedepunkt des letzteren fand er bei 204°.

Ich verfuhr zur Darstellung dieses Bromxylols ganz nach der von Wroblewsky angewandten Methode.

Metaxylol wurde nach und nach unter guter Kühlung in rauchende Salpetersäure eingetragen, das entstandene 1, 3, 4 Nitroxylol durch Zusatz von Wasser abgeschieden, mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium gewaschen, mit Wasserdämpfen destilliert und durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure in 1, 3, 4 m - Xylidin übergeführt.

Letzteres wurde durch Destillation gereinigt und mit Eisessig einen Tag am Rückflusskühler erhitzt. Das entstandene

Acetxylid

$$C_6H_3.\ \overset{1}{CH_3}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{4}{NH}.\ C_2H_3O$$

wurde durch Wasser ausgefällt und aus Alkohol krystallisiert. Es schmolz bei 128°, entsprechend den bisher vorliegenden Angaben.

Dasselbe wurde in seinem dreifachen Gewichte Eisessig gelöst, mit einer Lösung der berechneten Menge Brom in Eis-

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 5.425.
[2]) Annal. d. Chem. 235.295.
[3]) Ibid. 192.215.

essig versetzt, einen Tag stehen gelassen und mit der doppelten Menge kalten Wassers versetzt. Das auf diese Weise gefällte

Acetbromxylidin

$$C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{5}{Br}.\ \overset{4}{N}H.\ C_2H_3O$$

krystallisiert aus Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich ist, in Form von Tafeln; aus siedendem Wasser, von welchem es nur wenig aufgenommen wird, scheidet es sich beim Erkalten in Gestalt feiner kurzer Nadeln ab. Eine Angabe über den Schmelzpunkt fand ich nicht; mein Präparat schmolz konstant bei 164°.

Um die Acetylgruppe abzuspalten, erhitzte ich das Acetbromxylidin mit der berechneten Menge festen Aetzkali's im Paraffinbade auf 200°, nachdem ich vergebens versucht hatte, durch Kochen am Rückflusskühler mit einer Lösung desselben dieses Ziel zu erreichen, da selbst alkoholische Kalilauge nur träge verseifend einwirkte. Das dergestalt gebildete

Bromxylidin

$$C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{5}{Br}.\ \overset{4}{N}H_2$$

wurde mit Wasserdämpfen destilliert und aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Es schied sich in Form kleiner Nadeln ab, welche in starkem Alkohol sehr leicht, nur sehr wenig in Wasser löslich sind.

Mit verdünnten Säuren bildet es Salze.

Seinen Schmelzpunkt fand ich bei 96°, entsprechend den Angaben von Genz[1]); es siedet bei 277—278°.

Das Bromxylidin wurde nunmehr in absolutem Alkohol gelöst, unter guter Abkühlung salpetrige Säure eingeleitet, zum Sieden erhitzt, der Alkohol abgedunstet und der aus

s - Bromxylol

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{5}{Br}.$$

bestehende flüssige Rückstand zuerst mit Wasserdämpfen, dann nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, für sich der Rektifikation unterworfen.

Das Brommetaxylol siedete bei 204—205°, übereinstimmend mit den Angaben Wroblewsky's. Ich oxydierte dasselbe auf die oben angegebene Weise, in Eisessig gelöst, durch die berechnete Menge übermangansauren Kaliums, verdunstete das von Man-

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 3.225.

ganoxyd getrennte Filtrat zur Trockne, sättigte den Rückstand mit Natriumkarbonat und fällte aus dem Filtrat die erhaltene Säure mit Salzsäure. Die

symm. Brommetatoluylsäure

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{5}{Br}.$$

wurde durch Umkrystallisieren ihres Baryumsalzes gereinigt. In Alkohol ist sie leicht löslich. Aus Wasser, worin sie schwer löslich ist, scheidet sie sich in Form eines krystallinischen Pulvers ab.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 205°.

Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, lieferte sie eine bei 208° schmelzende Oxytoluylsäure, welche sich als die symmetrische charakterisierte. Das

s-brommetatoluylsaure Baryum

$$(C_6H_3.\ \overset{1}{COO}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{5}{Br}.)_2\ Ba.$$

krystallisiert aus Wasser, worin es schwer löslich ist, in Form feiner, kurzer Nadeln.

Die benachbarte

Brommetatoluylsäure

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{2}{Br}.$$

ist bisher noch nicht dargestellt worden.

Um zu dieser Säure zu gelangen, schlug ich, von der entsprechenden Amidotoluylsäure ausgehend, den Weg ein, welchen Sandmeyer[1]) verfolgt hat, um in aromatischen Verbindungen die Amidogruppe durch Brom zu ersetzen.

2,5 Gramm Kupfervitriol, 7,2 Gramm Bromkalium, 16 Gramm Wasser, 2,2 Gramm konz. Schwefelsäure und 4 Gramm Kupferspäne wurden in einem Kolben mit Steigrohr bis annähernd zur Entfärbung gekocht, hierauf 3 Gramm der 1, 2, 3 Amidotoluylsäure hinzugefügt, wieder bis zum Sieden erhitzt, und eine Lösung von 1,4 Gramm Natriumnitrit in 8 Gramm Wasser hinzugetröpfelt.

Nachdem die Reaktion vorüber war, wurde das Gemisch mit Aether ausgeschüttelt und der aetherische Auszug zur Trockne gebracht. Der Rückstand erwies sich als ein Gemisch von 1, 2, 3 Brommetatoluylsäure und 1, 2, 3 Oxytoluylsäure.

Es gelang mir nicht, die Bromtoluylsäure völlig zu isolieren. Der Schmelzpunkt der nicht ganz reinen Säure, welche sich aus Wasser in feinen Nadeln abschied, lag bei 145—147°.

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 17.2652.

Nitro- und Amido-Metatoluylsäuren.

Die vier möglichen Nitrometatoluylsäuren sind sämmtlich von verschiedenen Chemikern hergestellt und beschrieben, ebenso die Amidotoluylsäuren mit Ausnahme der symmetrischen, welche zwar von Thöl als Durchgangsprodukt hergestellt, aber nicht rein gewonnen und charakterisiert ist.

Durch Nitrieren von Metatoluylsäure mittelst rauchender Salpetersäure erhielt Jacobsen[1]) zwei Isomere; eine von ihm als α-Nitrometatoluylsäure bezeichnete, bei 219° schmelzende, und eine zweite, β-Nitrometatoluylsäure vom Schmelzpunkt 182°. Diese Nitrometatoluylsäuren hat er durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in die Amidotoluylsäuren, und letztere durch salpetrige Säure in die Oxytoluylsäuren übergeführt.

Aus den resultierenden Oxytoluylsäuren leitete er für seine bei 219° schmelzende α-Nitrometatoluylsäure, welche eine Amidotoluylsäure vom Schmelzpunkt 172° lieferte, die Konstitution

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}OOH.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{2}{N}O_2$$

und für die bei 182° schmelzende β-Nitrometatoluylsäure, woraus eine Amidotoluylsäure vom Schmelzpunkt 132° resultierte, die Konstitution

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}OOH.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{6}{N}O_2 \quad \text{ab.}$$

Panaotovic[2]) nun behauptet in seiner Abhandlung „Ueber P-Methylisatosäure und einige Abkömmlinge des P-Methylisatins," dass der α-Amidotoluylsäure Jacobsens die von genanntem Autor für seine β-Amidotoluylsäure in Anspruch genommene Konstitution zukomme und umgekehrt. Panaotovic begründet dies damit, dass er aus P-Methylisatosäure durch Behandeln mit Salzsäure eine salzsaure P-Methylanthranilsäure, und aus letzterer durch Behandeln mit Ammoniak und Essigsäure eine bei 172° schmelzende P-Methylanthranilsäure erhalten habe, welche identisch sei mit der α-Amidotoluylsäure Jacobsen's. Aus dieser will er durch salpetrige Säure zu einer Oxytoluylsäure gelangt sein, welche nicht, wie Jacobsen angiebt, o-Homosalicylsäure vom Schmelzpunkt 162—163°, sondern p-Homosalicylsäure vom Schmelzpunkt 151° gewesen sei; es sei somit für die α-Amidotoluylsäure Jacobsen's die Konstitution

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}OOH.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{6}{N}H_2$$

bewiesen.

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 14.2353.
[2]) Journ. f. pract. Chemie 33.63.

Um diesen Widerspruch zu lösen, stellte ich mir auf dem von Jacobsen angegebenen Wege die beiden Nitrometatoluylsäuren her, indem ich reine Metatoluylsäure in die fünffache Menge rauchender Salpetersäure eintrug, die entstandenen Nitrosäuren durch Wasser fällte und in ihre Baryumsalze überführte, mittelst deren ich sie trennte. Ich erhielt, entsprechend den Angaben Jacobsen's aus dem zuerst sich ausscheidenden Salz eine bei 182° schmelzende Nitro- und aus dieser eine bei 132° schmelzende Amidotoluylsäure; aus dem später auskrystallisierenden Salz eine bei 219° schmelzende Nitrosäure, welche eine Amidotoluylsäure vom Schmelzpunkt 172° lieferte. Beide Amidotoluylsäuren wurden in schwefelsaurer Lösung durch salpetrigsaures Natrium in die Oxysäuren übergeführt. Hierbei lieferte die bei 132° schmelzende Amidotoluylsäure eine Oxytoluylsäure, welche aus Wasser sich in feinen Nadeln abschied, Eisenchlorid intensiv bläute und nach der Destillation mit Wasserdampf bei 150° schmolz. Sie war somit p.-Homosalicylsäure und es kommt der bei 132° schmelzenden β-Amidotoluylsäure Jacobsen's die von diesem angegebene Konstitution

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{6}{NH_2}$$ zu.

Aus der bei 172° schmelzenden α-Amidotoluylsäure resultierte eine bei 163° schmelzende, Eisenchlorid bläuende, aus Wasser in langen Nadeln krystallisierende Oxytoluylsäure, welche sich somit als o-Homosalicylsäure erwies.

Ich gelangte also zu denselben Resultaten, wie Jacobsen, und finde die von diesem gemachten Angaben über die Konstitution dieser beiden Amido- und Nitrotoluylsäuren bestätigt[1]).

Ich wende mich nun zu der

unsymmetrischen Nitrometatoluylsäure,

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{4}{NO_2}$$

Beilstein[2]) und Kreusler erhielten durch Oxydation von rohem Nitroxylol mit Chromsäure-Gemisch unter andern eine von ihnen als p-Nitrotoluylsäure bezeichnete, bei 211° schmelzende Säure. Dieselbe schied sich aus ihren Salzen als Krystall-Pulver ab, welches von kaltem Wasser fast gar nicht, von heissem nur sehr schwer gelöst wurde. Sie bildete ein schwer lösliches Calciumsalz mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Die aus ihr gewonnene Amidotoluylsäure schmolz bei 167° .

---

[1]) Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Angaben des Herrn Prof. Jacobsen haben die in dieser Richtung angestellten (nicht publizierten) Untersuchungen des Herrn Dr. Lau im chemischem Universitätslaboratorium zu Rostock geliefert.

[2]) Annal. d. Chem. 144.168.

Kelbe[1]) gewann eine Nitrometatoluylsäure vom Schmelzpunkt 214° beim Erhitzen von Nitroisocymol mit verdünnter Salpetersäure.

Die Schmelzpunkte der Säuren Kreusler's und Kelbe's liegen so nahe bei einander, dass sie für identisch zu halten sind. Nach Art ihrer Gewinnung ist für sie die Formel

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{4}{NO_2}$$

anzunehmen.

Dies hält auch Jacobsen[2]) für wahrscheinlich. Ich erhielt eine mit der Säure Kreusler's völlig übereinstimmende Nitrometatoluylsäure, indem ich ein aus reinem Metaxylol mittelst rauchender Salpetersäure gewonnenes Nitrometaxylol

$$C_6H_3.\ \overset{1}{CH_3}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{4}{NO_2}$$

in Eisessig gelöst, mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydierte, nachdem ein Versuch, diese Oxydation mit verdünnter Salpetersäure auszuführen, ein negatives Resultat ergeben hatte. Die von mir gewonnene Nitrometatoluylsäure stellte ein schwer lösliches, bei 211° schmelzendes Krystallpulver dar, und zeigte ganz die von Beilstein und Kreusler beschriebenen Eigenschaften.

Das nitrometatoluylsaure Calcium

$$(C_6H_3.\ \overset{1}{COO}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{4}{NO_2})_2\ Ca + 2\ H_2O$$

krystallisierte in derben, nadelförmigen, zu Gruppen vereinigten, in Wasser schwer löslichen Prismen. 0,4256 Gramm des Salzes erlitten bei 130° einen Gewichtsverlust von 0,0352 Gramm = 8,22% Krystallwasser, während die Formel für 2 Moleküle H_2O 8,25% verlangt.

Sie lieferte eine bei 167° schmelzende Amidometatoluylsäure, auch hier sich der Kreusler'schen Säure analog verhaltend.

Durch Behandeln dieser Amidotoluylsäure in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit resultierte eine Oxytoluylsäure, welche mit Eisenchlorid keine Färbung gab und, bei 110° getrocknet, den Schmelzpunkt 171° zeigte, sich somit als die 1, 3, 4, Oxytoluylsäure erwies.

Es kommt also der von mir durch Oxydation von reinem Nitrometaxylol, sowie den von Kreusler und Kelbe dargestellten Nitrometatoluylsäuren die Konstitution

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{4}{NO_2}\ \text{zu.}$$

---

[1]) Annal. d. Chem. 221.166.
[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. 14.2355.

Es bleibt nun noch die

symmetrische Nitrometatoluylsäure

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH_3}\ \overset{5}{NO_2}$$

übrig.

Thöl[1]) hat diese Säure hergestellt, indem er das 1, 3, 4 Metaxylidin

$$C_6H_3.\ \overset{1}{CH_3}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{4}{NH_2}$$

in Acetxylid

$$C_6H_3.\ \overset{1}{CH_3}.\ \overset{3}{CH_3}.\ NH.\ \overset{4}{C_2}\ H_3O,$$

überführte, dasselbe durch Eintragen in kalte konzentrierte Salpetersäure in

Acetnitroxylidin

$$C_6H_2.\ \overset{1}{CH_3}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{5}{NO_2}\ NH.\ \overset{4}{C_2}H_3O \text{ verwandelte,}$$

daraus durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure die Acetylgruppe abspaltete und aus dem so erhaltenen

Nitroxylidin

$$C_6H_2.\ \overset{1}{CH_3}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{5}{NO_2}.\ \overset{4}{NH_2}$$

durch salpetrige Säure und Alkohol das

symm. Nitroxylol

$$C_6H_3.\ \overset{1}{CH_3}.\ \overset{3}{CH_3}.\ \overset{5}{NO_2}$$

gewann.

Letzteres oxydierte er, in Eisessig gelöst, mittelst der berechneten Menge Kaliumpermanganats zu der

symm. Nitrometatoluylsäure

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{3}{CH}\ .\ \overset{5}{NO_2},$$

welche aus heissem Wasser, worin sie ziemlich reichlich löslich war, in feinen, bei 167° schmelzenden Nadeln krystallisierte.

---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 18.360.

Um nun zu der von Thöl nicht rein dargestellten und beschriebenen symmetrischen Amidotoluylsäure zu gelangen, stellte ich mir auf dem von Thöl eingeschlagenen Wege die symm. Nitrometatoluylsäure her. Diese zeigte die von Thöl beschriebenen Eigenschaften und schmolz bei 167° .

Ich reduzierte dieselbe mit Zinn und Salzsäure, entfernte das Zinn durch Schwefelwasserstoff, übersättigte das Filtrat nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak, dampfte auf ein kleines Volum ein und schied durch Essigsäure die

symm. Amidotoluylsäure

$$C_6H_3.\ \overset{1}{C}OOH.\ \overset{3}{C}H_3.\ \overset{5}{N}H_2$$ ab.

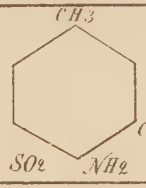
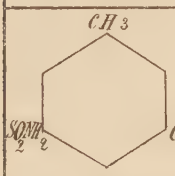
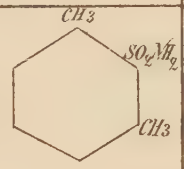
Dieselbe ist in Wasser ziemlich reichlich löslich und krystallisiert daraus in flachen, spiessigen Nadeln.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 180° .

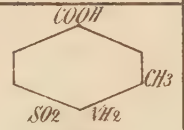
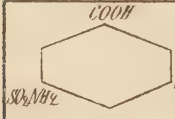
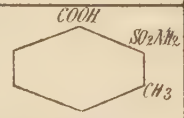
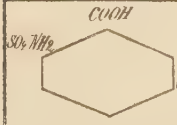
Hiermit ist die Reihe der substituierten Metatoluylsäuren, deren Darstellung ich mir zur Aufgabe gemacht hatte, bis auf die 1, 3, 6 Sulfamintoluylsäure und die 1, 2, 3 Sulfometatoluylsäure vervollständigt.

Umstehend gebe ich eine den Gegenstand vorliegender Arbeit veranschaulichende Tabelle.

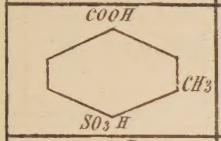
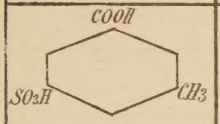
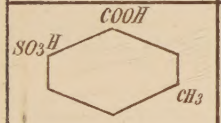
Metaxylolsulfamide.

Formel.	Schmelzpunkt.	Dargestellt von.	Litteratur.
	[137°] 139°	Jacobsen	Ber. 10, 1015. — 11, 893. Annal. 184, 188.
	Nicht rein hergestellt [96 – 98°]	Forcke	
	[95 – 96°] [95°] 113°	Jacobsen Weinberg Forcke [Moody]	s. oben. Ber. 11, 1534.

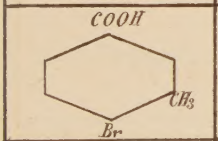
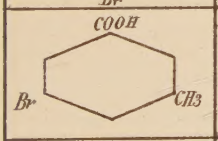
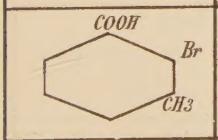
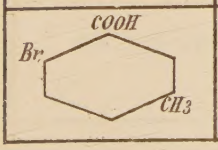
Sulfaminmetatoluylsäuren.

Formel.	Schmelzpunkt.	Dargestellt von.	Litteratur.
	249° [korr. 254°]	Jacobsen	Ber. 11, 895.
	286°	Forcke	
	267°	Forcke	
	Noch nicht bekannt.		

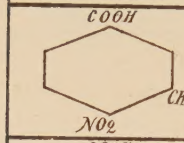
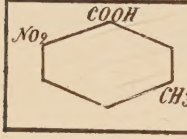
Sulfometatoluylsäuren.

Formel.	Schmelzpunkt	Dargestellt von:	Litteratur.
	Oberhalb 300°	Forcke	
	do.	Forcke/ Jacobsen	Ber. 14, 2355.
	Noch nicht bekannt.		
	—	Jacobsen	Ber. 14, 2355.

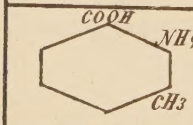
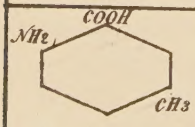
Brommetatoluylsäuren.

Formel.	Schmelzpunkt	Dargestellt von:	Litteratur
	209° 205-206° 209°	Jacobsen Fittig, Ahrens, Mattheides Kelbe Remsen a. Kinhara Forcke	Ber. 14, 2351-2352 Annal. 147, 32 Ber. 1541 Amer. 3431.
	205°	Forcke	
	[145-147°] nicht rein	Forcke/	
	140-145° 152-153°	Jacobsen Kelbe u. Czarnowski v. Richter	Ber. 14, 2352. Annal. 235. 295. Ber. 5. 425.

Nitrometatoluylsäuren.

Formel.	Schmelzpunkt.	Dargestellt von:	Litteratur.
	211° 214° 211°	Beilstein u. Kreussler Kelbe Forcke	Annal 144, 168 Annal 221, 166
	167°	Töhl	Ber. 18, 360
	219°	Jacobsen [Forcke]	Ber. 14, 2353
	182°	Jacobsen [Forcke]	Ber. 14, 2353

Amidometatoluylsäuren.

Formel.	Schmelzpunkt.	Dargestellt von:	Litteratur.
	167°	Beilstein u. Kreussler	Annal. 144, 177.
	180°	Forcke	
	172° 172°	Jacobsen Panaotovic [Forcke Lan]	Ber. 14, 2354. Journ. f. pr. Chem. 33. 63.
	132°	Jacobsen [Forcke Lan]	Ber. 14, 2354

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Jacobsen, für das mir stets bewiesene wohlwollende Interesse an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.